

**MANUFACTURE OF HYPERFINE PARTICLE**

**Patent number:** JP60121207  
**Publication date:** 1985-06-28  
**Inventor:** SUDOU HAJIME; others: 02  
**Applicant:** TOYO SODA KOGYO KK  
**Classification:**  
- **international:** B22F9/28  
- **european:**  
**Application number:** JP19830225363 19831201  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP60121207**

**PURPOSE:** To obtain efficiently hyperfine niobium particles in a high yield by reacting a niobium halide with sodium in a vapor phase.

**CONSTITUTION:** Sodium vapor is introduced into the upper part of a reaction chamber. A niobium halide such as NbCl<sub>5</sub> is vaporized and introduced into the chamber at  $\geq$  about 1m/sec high linear velocity. In the chamber, they are brought into a reaction at a temp. below the b.p. of a sodium halide as a by-product. The reaction product is captured, and sodium and sodium chloride in the product are dissolved in an org. solvent. At the same time, fine niobium particles are settled and separated. By this method, metallic niobium of about 0.05- 0.2 $\mu$ m particle size is obtd. in a high yield.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-121207

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月28日

B 22 F 9/28

7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 超微粒子の製造方法

⑮ 特 願 昭58-225363

⑯ 出 願 昭58(1983)12月1日

⑰ 発 明 者 須 藤 一 町田市鶴川6-8-17  
 ⑱ 発 明 者 平 野 逸 雄 相模原市西橋本1-19-38  
 ⑲ 発 明 者 西 沢 恵 一 郎 相模原市南台1-9-1  
 ⑳ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

# 1 発明の名称

超微粒子の製造方法

## 2 特許請求の範囲

1. ハロゲン化ニオブとナトリウムを気相で反応させることによる超微粒子ニオブの製造方法。

2. 反応を、副生するハロゲン化ナトリウムの沸点以下の温度でなす特許請求の範囲第一項記載の方法。

3. ハロゲン化ニオブを反応室に高線速度で導入する特許請求の範囲第二項、第三項記載の方法。

4. ハロゲン化ニオブを1m/秒以上の線速度で反応室に導入する特許請求の範囲第三項記載の方法。

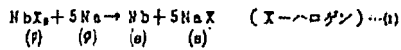
## 3 発明の詳細な説明

本発明はハロゲン化ニオブとナトリウム(以下Nbという)を気相で反応させ、金属ニオブの超微粒子を効率よく製造する方法に関するものである。ここで云う超微粒子とは粒径1μ以下の粉体をいう。超微粉体は、その微細さゆえその性質はバルク状態とはまったく異なり新しい用途が期待されている。

金属超微粉の製造方法は物理的方法としてはアトマイズ法やガス中蒸発法が、化学的方法としては熱分解法やガス還元法、気相反応法が知られている。気相反応は金属塩化物等の蒸気をH<sub>2</sub>、CO等により還元して微粉体を得る方法で、この方法は連続操業が可能な反面H<sub>2</sub>、COの還元力が弱く、超微粉化し得る対象物質が限定される欠点があった。又この方法は反応温度も比較的高温にする必要があった。

またガス蒸発法では、蒸気圧の低い高融点金属(Nb, Ta, Mo, W など)では超微粒子の製造自体きわめて困難であった。

一般に気相反応法で超微粒子をうるためには、高い過飽和度比（実際の蒸気圧／平衡蒸気圧）を実現して核生成速度を早めることが必要である。本発明でのハロゲン化ニオブとナトリウムとの還元反応は次式で示される



気相反応で生成物はすべて固体である。従って温度領域が広いため高い過飽和度比が安定してえられ、又強い還元力を有し、比較的蒸気圧の高いNaを使用するため反応速度も早い。

また反応器の構造、反応ガスの導入方法、加熱方法などの装置因子も超微粒子製造のための大きな因子である。

本発明者らは、これらを勘案して効率よくニオブの超微粒子を得る方法をもとめて研究した結果本発明を完成したものである。

次に本発明を詳述する。ハロゲン化ニオブとNaを各々不活性ガス中で気化させ、反応温度に維持してある反応室に、はじめにNa蒸気を次いでハロ

ゲン化ニオブを早い線速度で送り込む。ここで用いるハロゲン化ニオブとしては塩化ニオブ（以下NbCl<sub>5</sub>という）、臭化ニオブ（以下NbBr<sub>3</sub>という）、碘化ニオブ（以下NbI<sub>3</sub>という）、砒化ニオブ（以下NbP<sub>3</sub>という）およびこれらの低級ハロゲン化物いずれをもちいても粒径1μ以下の金属ニオブがえられる。

次に本発明につきNbCl<sub>5</sub>を用いた例をもとに更に詳述する。NbCl<sub>5</sub>とNaの量比は(1)式に示したごとくモル比で1:5が当量であり、本発明においても当量であれば事実上よいが好ましくは0.5~2.0当量、さらに好ましくは0.8~1.2当量の範囲で反応させることが望ましい。なぜなら0.8当量より小ではNbCl<sub>5</sub>の損失が大きくなり、1.2当量より大では不経済であるばかりか過剰のNa処理が繁雑となるからである。

反応は300℃以上で開始するので、反応温度は300℃以上であればよく、上限温度は核生成速度を早くするため副生するNaClの沸点1400℃以下であることが好ましく、特に好ま

しくはその融点の800℃以下である。前記融点以下で反応させることにより、粒径が均一な粒子がえられる。

気化したNbCl<sub>5</sub>は露点以上の温度に保ち、あらかじめNa蒸気が導かれている反応室内に高速で送り込むことが好ましい。

反応室へ吹き出す速度は超微粉の<sup>成</sup>核生物を得る上で高線速度で導入することがよく、1m/sec以上であれば特に限定されないが反応室の長さの制限から5m/sec以下が望ましい。

反応は通常大気圧でなされるが装置面から許されるならば減圧下もしくは加圧下でなすことも可能である。

生成した超微粉のニオブ、副生するNaClおよび過剰のNaの捕集するときの温度条件は特に限定されないが、100℃以上に保ち捕集しながらNaを分離しても0℃以下に冷却して捕集してもよい。

捕集した生成物は水を含まない有機溶剤を用いてNaおよびNaClを除去することが簡便である。洗浄後有機溶剤の付着している超微粒子は50℃

以下の酸素を含む不活性ガス中もしくは乾燥空気中で乾燥することにより、超微粒子の表面に酸化膜を生成させ安定化させることができる。

本発明によれば高収率で0.05~0.2μmの金属ニオブがえられる。

又、比較的低温での瞬間的な反応であるため、きわめて効率よく生産できる。

更に還元剤のナトリウムも比較的安価なので経済性にすぐれている。

次に実施例で本発明を更に詳述する。

#### 実施例1

市販のフェロニオブを塩素化して常法により不純物を除去してえた純度99.9%のNbCl<sub>5</sub>600gをNbCl<sub>5</sub>ホッパー<sup>に</sup>仕込んだ。

市販Naを気化器で760℃に保ち11L/minのArガスをキャリアーとしてNa蒸気(Na5g/min)を800℃に保った縦型の反応室上部より導入した。一方、NbCl<sub>5</sub>はホッパーからスクリー<sup>ン</sup>で500℃に保った気化室に10g/minで送り気化

させ、 $\text{NbCl}_5$ を1ℓ/minのArで反応室内にノズルをとうして1m/secの線速度をもって導入した。

Naの割合は $\text{NbCl}_5$ の1.2倍当量であった。

反応室下部の出口から捕集器に導びかれたNb超微粉、ナトリウムおよび塩化ナトリウムの混合物は反応終了後捕集器ごと反応器からはずしてエチルアルコール1ℓを加えNaを溶解させ沈降分離でエチルアルコールを除去した。ここでえられたスラリーにエチレングリコール9ℓを加え $\text{NaOH}$ を溶解させ、沈降分離でニオブ超微粉を分離エチルアルコールで洗浄した。

エチルアルコール中の超微粉スラリーは、窒素の乾燥空気中でエチルアルコールを気化させ超微粉の表面を酸化安定化した。

えられた超微粉ニオブは次の様であった。

収量	180g (収率87%)
粒度	0.05~0.1μ
Nb	94.4%
O	5.6%
CL	0.1%

超微粒子ニオブの電子顕微鏡写真(×50000)を図1に示した。

#### 実施例2

実施例1で使用した装置を用いて $\text{NbCl}_5$ とNaを反応させた。

$\text{NbCl}_5$ を8.5g/minの割合で気化させノズルより反応室にふきこんだ。同時にNa蒸気を2g/minの割合で600℃に保った反応室に通した。キャリアーとしてのArガスは各々2ℓ/min, 1.5ℓ/minであった。

生成した超微粉は2アミノエタノール1.5ℓ, エタノール5ℓを使用してNaおよびNaBrを除去するとともに安定化した。

収率	90%	85%
Nb	92%	
O	8%	
Br	n.d.	
粒度	0.2μ	

図2にえられた超微粉の電子顕微鏡写真(×10000)

を示した。

#### 4 図面の簡単な説明

図1は $\text{NbCl}_5$ とNaの反応でえられた超微粒子の電子顕微鏡写真(×50000)

図2は $\text{NbCl}_5$ とNaの反応でえられた超微粒子の電子顕微鏡写真(×10000)である。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

图-1

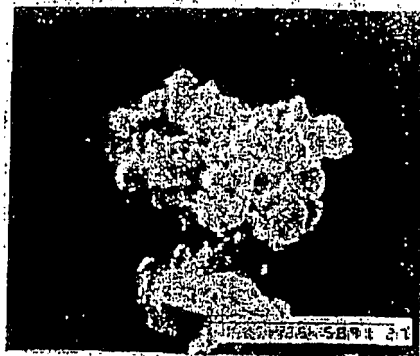


图-2

